

Note - same claims allowed by EPO



(19)

Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 1 137 825 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des Hinweises auf die Patenterteilung:
11.09.2002 Patentblatt 2002/37

(51) Int Cl.7: **C25D 3/00**

(21) Anmeldenummer: 99960973.8

(86) Internationale Anmeldenummer:
PCT/EP99/08724

(22) Anmeldetag: 12.11.1999

(87) Internationale Veröffentlichungsnummer:
WO 00/029645 (25.05.2000 Gazette 2000/21)

(54) WÄSSRIGE LÖSUNG ZUR ELEKTROLYTISCHEN ABSCHEIDUNG VON ZINN-ZINK-LEGIERUNGEN

AQUEOUS SOLUTION FOR ELECTRODEPOSITING TIN-ZINC ALLOYS

SOLUTION AQUEUSE POUR DEPOT ELECTROLYTIQUE D'ALLIAGES D'ETAIN ET DE ZINC

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE CH CY DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU
MC NL PT SE

(74) Vertreter: **HOFFMANN - EITLE**
Patent- und Rechtsanwälte
Arabellastrasse 4
81925 München (DE)

(30) Priorität: 12.11.1998 DE 19852219

(56) Entgegenhaltungen:
EP-A- 0 663 460 GB-A- 2 266 894
US-A- 4 168 223 US-A- 4 184 928

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
04.10.2001 Patentblatt 2001/40

• PATENT ABSTRACTS OF JAPAN vol. 1998, no.
11, 30. September 1998 (1998-09-30) & JP 10
168592 A (DAIWA KASEI
KENKYUSHO:KK;ISHIHARA CHEM CO LTD), 23.
Juni 1998 (1998-06-23)

(73) Patentinhaber: Dr.Ing. Max Schlötter GmbH & Co.
KG
D-73312 Geislingen (DE)

Bemerkungen:

Derzeit sind die WIPO-Publikationsdaten A3 nicht
verfügbar.

(72) Erfinder:
• JORDAN, Manfred
D-73084 Salach (DE)
• STRUBE, Gernot
D-73312 Geislingen (DE)

EP 1 137 825 B1

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingereicht, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft eine wäßrige Lösung zur Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen und insbesondere ein Elektroplattierungsbad welches die Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen aus einer cyanidfreien Zinn(II)-Zink(II)-Lösung bei einfacher Badführung ermöglicht.

[0002] Produkte die durch Elektroplattierung mit einer Zinn-Zink-Legierung beschichtet werden, zeichnen sich durch eine ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit aus. Speziell die Beständigkeit gegenüber Hydraulikflüssigkeit und wäßrigen Salzlösungen lassen derartig beschichtete Produkte für die Automobilindustrie interessant erscheinen. Auch in der Rundfunk-, Elektro- und Bauindustrie werden mit Zinn-Zink-Legierungen beschichtete Produkte aufgrund ihrer Korrosionsbeständigkeit sowie ihrer hervorragenden Lötbarkeit eingesetzt.

[0003] Die bislang üblichen Elektroplattierungsbäder enthielten Zinn in der Oxidationsstufe +IV sowie Cyanidionen. Derartige Elektroplattierungsbäder haben jedoch den Nachteil, daß zur Abscheidung von Zinn(IV)-Ionen ein höherer Energieaufwand erforderlich ist als zur Abscheidung von Zinn(II)-Ionen. Zudem beinhaltet die Badführung die Schwierigkeit, daß bei der Auflösung der Anode, die vorteilhafterweise ebenfalls aus einer Zinn-Zink-Legierung besteht, durch Bildung eines Films mittels Polarisation die Bildung von Zinn(IV)-Ionen gefördert werden muß. Weiterhin ist die Dicke und Zusammensetzung der abgeschiedenen Zinn-Zink-Legierung von der Stromdichte und damit von der Geometrie des Substrats abhängig. Auch die Toxizität der Cyanidionen erschwert die industrielle Nutzung.

[0004] Letztgenanntes Problem wurde in US-5,378,346 gelöst, indem die Cyanidionen durch Alkalitarate als Komplexbildner ersetzt wurden. Die durch die Verwendung von Zinn(IV)-Ionen entstehenden Probleme werden jedoch hier nicht gelöst.

[0005] Gemäß EP 0 663 460 ist ein Elektroplattierungsbad bekannt, welches die Abscheidung von Zinn aus der Stufe des zweiwertigen Zinns erlaubt, so daß der erforderliche Energieaufwand gesenkt wird. Auch die Abhängigkeit der Geschwindigkeit und Zusammensetzung der Zinn-Zink-Abscheidung von der Stromdichte wurde verringert. Die in dieser Druckschrift vorgeschlagenen amphoteren oberflächenaktiven Tenside führen jedoch dazu, daß die Badführung nach wie vor kritisch bleibt und sehr genau eingestellt und überwacht werden muß, um dunkle und gestörte Abscheidungen zu verhindern.

[0006] Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist daher die Bereitstellung einer Elektroplattierungsbadlösung zur Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen, die kein Cyanid enthält, die durch Abscheidung von Zinn aus einer Zinn(II)-Ionen enthaltenden Lösung einen geringen Energieverbrauch bei der Abscheidung ermöglicht, und deren Badführung über weite Bereiche der frei wählbaren Parameter unkritisch ist und fehler- und verfärbungsfreie Abscheidungen ermöglicht.

[0007] Die obige Aufgabe wird mit einer wäßrigen Lösung erreicht, die neben Zinn(II)- und Zink(II)-Ionen aliphatische Carbonsäuren und/oder deren Alkalosalze als Komplexbildner, sowie ein Gemisch aus anionischen und nicht ionogenen Tensiden als Kornverfeinerer beinhaltet.

[0008] Die erfindungsgemäße wäßrige Lösung enthält in einer vorteilhaften Ausgestaltung weiterhin aromatische Aldehyde und/oder aromatische Ketone als Glanzbildner. Vorzugsweise werden Aldehyde bzw. Ketone der folgenden Formeln (I) bzw. (II) eingesetzt:

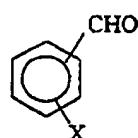


(I)

mit AR = Phenyl, Naphthyl; R = CH₂, CH = CH und R' = H, C₁₋₃-Alkyl;



(II)



mit X = H, CH₃, OCH₃, Cl, Br.

[0009] Eine spezielle, vorteilhafte Verbindung der Formel (II) ist o-Cl-Benzaldehyd.

[0010] Der pH-Wert der Lösung liegt vorzugsweise bei 2-8, insbesondere bevorzugt bei 3-5.

[0011] Die Zinn(II)- und Zink(II)-Ionen werden bevorzugt in Form von Chloriden, Sulfaten oder Alkylsulfonaten eingesetzt.

[0012] Gegebenenfalls werden zusätzlich ein oder mehrere Leitsalze der entsprechenden Anionen eingesetzt. Be-

vorzugt sind NH_4Cl und/oder $\text{NH}_4(\text{CH}_3\text{SO}_3)$.

[0013] Bevorzugte aliphatische Carbonsäuren in der erfundungsgemäßen wäßrigen Lösung sind Hydrocarbonsäuren und Aminocarbonsäuren und besonders bevorzugt ist Zitronensäure oder deren Alkalialze.

[0014] Die nichtionogenen Tenside der vorliegenden Erfindung haben bevorzugt die Formel (III):

5



mit R = Alkyl, Aryl, Alkylaryl; und n = 1 - 100. Besonders bevorzugt ist n = 6 - 15 und eine Gesamtsumme von 8-20 Kohlenstoffatomen im Arylrest.

[0015] Zusätzlich zu diesen nichtionogenen Tensiden können Thioether oder Amine mit den Formeln (IV) und (V)

15



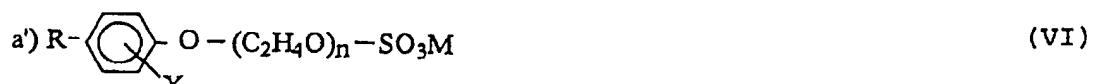
25



mit R' = C_{1-3} -Alkyl oder $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$ und R'' = C_{5-20} -Alkyl mit n = 1 - 100, insbesondere bevorzugt n = 6 - 15, als nichtionogene Tenside eingesetzt werden. Besonders vorteilhaft sind $\text{H}(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{-S-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{H}$ mit n = 8 - 12 und $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-N}[(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}]_2$ mit n = 15 - 25.

[0016] Als anionische Tenside werden vorzugsweise aliphatische oder aromatische Sulfonate eingesetzt. In einer bevorzugten Ausführungsform werden eine oder mehrere Verbindungen der Formeln (VI) bis (IX) ausgewählt:

30



35

mit R = C_{3-12} -Alkyl; X = H, $-\text{SO}_3\text{M}$; M = Na, K, NH_4

40



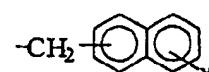
mit R' = C_{3-12} -Alkyl; R'' = C_{2-5} -Alkyl;
M = Na, K, NH_4

45



mit R'' = H, C_{1-5} -Alkyl, $\text{O-(C}_2\text{H}_4\text{O)}_n\text{-X}$;

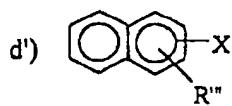
50



55

oder

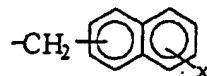
und X = SO_3M mit M = Na, K, NH_4



(IX)

mit $R''' = H, C_{1-5}\text{-Alkyl}, O-(C_2H_4O)_n-X;$

10

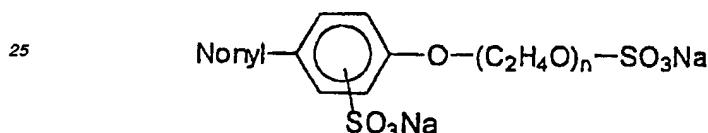


15

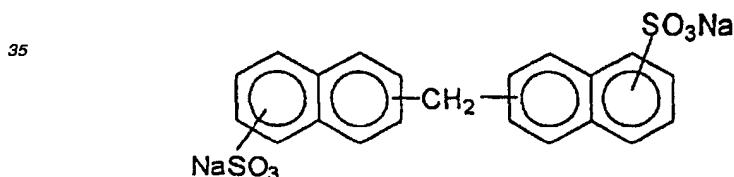
oder

und $X = SO_3M$ mit $M = Na, K, NH_4$
mit $n = 8 - 14$.

20 [0017] Eine besonders bevorzugte Auswahl aus der obigen Reihe sind die anionischen Tenside gemäß den folgenden Formeln (X) bis (XIII)



(X)

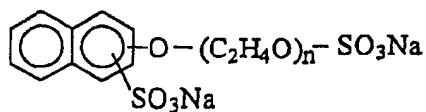


(XII)

40

und

45



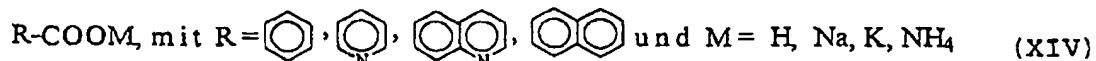
(XIII)

50

mit $n = 8 - 14$.

[0018] Optional kann das Elektroplattierungsbad zur Abscheidung von Zink-Zinn-Legierungen auch aromatische und/oder heterocyclische Carbonsäuren oder deren Alkalisalze nach Formel (XIV)

55



5

enthalten.

[0019] Bevorzugte Ausführungsformen dieser Carbonsäuren sind Nikotinsäure und/oder Na-Benzozat.

10 [0020] Vorteilhafterweise werden die Konzentrationen der einzelnen Komponenten innerhalb der folgenden Bereiche gewählt:

	Zink(II)-Ionen insbesondere bevorzugt	5 g/l 20 g/l	bis	50 g/l 25 g/l
15	Zinn(II)-Ionen insbesondere bevorzugt	0,5 g/l 1 g/l	bis	5 g/l 3 g/l
	aliphatische Carbonsäuren insbesondere bevorzugt	30 g/l 60 g/l	bis	200 g/l 140 g/l
	nicht ionogene Tenside - gemäß Formel (III) insbesondere bevorzugt	0 g/l 0 g/l	bis	10 g/l 2 g/l
20	- gemäß Formel (IV) oder (V) insbesondere bevorzugt	0 g/l 0 g/l	bis	10 g/l 2 g/l
25	anionische Tenside insbesondere bevorzugt	5 g/l 10 g/l	bis	30 g/l 15 g/l
	aromatische Aldehyde und/oder aromatische Ketone insbesondere bevorzugt	0 g/l 0 g/l	bis	0,5 g/l 0,2 g/l
30	aromatische und/oder heterocyclische Carbonsäuren oder deren Alkalalisalze insbesondere bevorzugt	0,5 g/l 1 g/l	bis	10 g/l 3 g/l
35	Leitsalze insbesondere bevorzugt	10 g/l 30 g/l	bis	150 g/l 70 g/l

[0021] Die vorliegende Erfindung umfaßt auch die Verwendung der oben beschriebenen wäßrigen Lösung zur Abscheidung von Zinn-Zinküberzügen, insbesondere von Zinn-Zinküberzügen mit einem Zinkgehalt von 10 bis 50 Gew.-%.

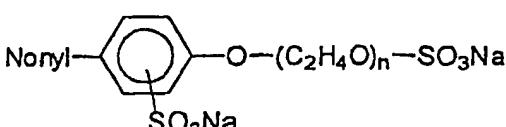
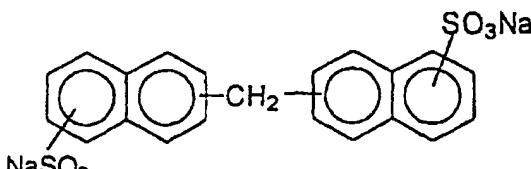
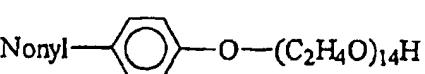
40 [0022] Die Erfindung wird anhand des nachfolgenden Ausführungsbeispiels näher erläutert.

[0023] Es wurde eine wäßrige Lösung aus den folgenden Komponenten hergestellt:

45

50

55

	Zitronensäure	100 g/l
5	NH ₄ Cl	50 g/l
	NH ₄ OH, 25%	90 g/l
	H ₃ BO ₃	30 g/l
10	Sn ²⁺ als Sn(CH ₃ SO ₃) ₂	3 g/l
	ZnCl ₂	33 g/l
15		4 g/l
20	C ₁₂ H ₂₅ —O—(C ₂ H ₄ O) _n —C ₃ H ₆ SO ₃ K	5 g/l
		3 g/l
25		
30		2 g/l
35		
	Na-Benzoat	2 g/l
40	Nikotinsäure	0.1 g/l
	o-Cl-Benzaldehyd	0.05 g/l

- 45 [0024] Mit dieser Lösung wurde unter den folgenden Bedingungen eine Zinn-Zink-Legierung mit 30 % Zink auf einer
 [0025] Substratoberfläche mit einer Dicke von 10 µm und mit einer hellgrauen Farbe abgeschieden.

50 I = 1 A/dm²
 t = 20 min
 T = 40 °C

[0026] Das obige Ergebnis zeigt, daß mit der erfindungsgemäßen wäßrigen Lösung Zinn-Zink-Legierungen einheitlicher Dicke und Zusammensetzung mit gleichmäßiger heller Farbe ohne die Verwendung von Cyanidionen bei geringem Energieverbrauch abgeschieden werden können.

Patentansprüche

- ## 1. Wäßrige Lösung zur elektrolytischen Abscheidung von Zinn-Zink-Legierungen, die folgende Bestandteile umfaßt:

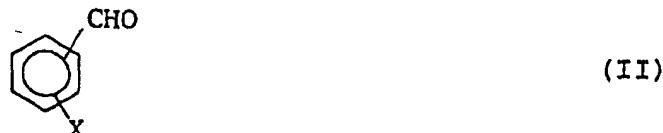
- 5 a) Zn(II)-Ionen;
b) Sn(II)-Ionen;
c) aliphatische Carbonsäuren und/oder deren Alkalosalze;
d) anionische Tenside;
e) nichtionogene Tenside.

2. Lösung nach Anspruch 1, wobei zusätzlich auch aromatische Aldehyde und/oder aromatische Ketone umfaßt sind.
 3. Lösung nach Anspruch 2, wobei die aromatischen Aldehyde und/oder aromatischen Ketone die Formel (I)

15 AR-R-CO-R' (1)

besitzen, wobei AR = Phenyl, Naphthyl; R = CH_2 , $\text{CH} = \text{CH}$ und $\text{R}' = \text{H}, \text{C}_{1-3}\text{-Alkyl}$ sein kann.

- 20 4. Lösung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die aromatischen Aldehyde die Formel (II)



30 mit $X = H, CH_3, OCH_3, Cl, Br$ aufweisen.

5. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 4, wobei die Lösung einen pH-Wert von 2 - 8, insbesondere von 3 - 5, aufweist.

35 6. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 5, wobei die Sn(II)- und Zn(II)-Ionen als Chloride, Sulfate oder Alkylsulfonate und gegebenenfalls zusätzlich Leitsalze entsprechender Anionen enthalten sind.

7. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die aliphatischen Carbonsäuren Hydroxycarbonsäuren und/oder Aminocarbonsäuren oder deren Alkalosalze sind.

40 8. Lösung nach Anspruch 7, wobei die Carbonsäuren Zitronensäure oder deren Alkalosalze sind.

9. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die nichtionogenen Tenside die Formel (III)

45 R-O-(C₂H₄O)_nH (III)

aufweisen, wobei R einen Alkyl-, Aryl-, Alkyl-arylrest darstellt und n = 1 - 100 ist.

- 50 10. Lösung nach Anspruch 9, wobei zusätzlich nichtionogene Tenside der Formel (IV)

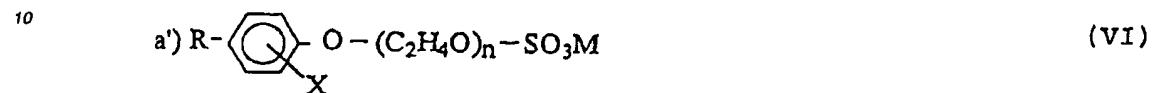
$$R'-S-(C_2H_4O)_nH \quad (IV)$$

55 und/oder der Formel (V)



5 enthalten sind, wobei $R' = C_{1-3}$ -Alkyl oder $-(C_2H_4O)_nH$; $R'' = C_{5-20}$ -Alkyl und $n = 1-100$ ist.

11. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 10, wobei die anionischen Tenside eine oder mehrere der Verbindungen mit den Formeln (VI) bis (IX) beinhalten:



15 mit $R = C_{3-12}$ -Alkyl; $X = H, -SO_3M$; $M = Na, K, NH_4$



20 mit $R'' = C_{3-12}$ -Alkyl; $R'' = C_{2-5}$ -Alkyl;
 $M = Na, K, NH_4$



30 mit $R''' = H, C_{1-5}$ -Alkyl, $O-(C_2H_4O)_n-X$;
oder



und $X = SO_3M$ mit $M = Na, K, NH_4$



45 mit $R''' = H, C_{1-5}$ -Alkyl, $O-(C_2H_4O)_n-X$;
oder



55 und $X = SO_3M$ mit $M = Na, K, NH_4$ mit $n = 0 - 100$, vorzugsweise 6 - 15.

12. Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 11, wobei zusätzlich aromatische und/oder heterocyclische Carbonsäuren

oder deren Alkalialze enthalten sind.

13. Lösung nach Anspruch 12, wobei die Carbonsäuren die Formel (XIV)

5

R-COOM,

(XIV)

mit

10



15

aufweisen.

14. Verwendung einer wäßrigen Lösung nach einem der Ansprüche 1 bis 13 zur Abscheidung von Zinn-Zinküberzügen.

20 15. Verwendung einer wäßrigen Lösung nach Anspruch 14 zur Abscheidung von Zinn-Zinküberzügen mit einem Zinkanteil von 10 bis 50 Gew.-%.

Claims

25

1. Aqueous solution for electrolytic deposition of tin-zinc alloys which comprises the following constituents:

- a) Zn (II) ions;
- b) Sn (II) ions;
- 30 c) aliphatic carboxylic acids and/or their alkali metal salts;
- d) anionic surfactants;
- e) non-ionic surfactants.

2. Solution according to claim 1, wherein additionally aromatic aldehydes and/or aromatic ketones are also included.

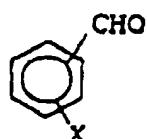
35 3. Solution according to claim 2, wherein the aromatic aldehydes and/or aromatic ketones have the formula (I)



40

wherein AR = phenyl, naphthyl; R = CH_2 , $\text{CH}=\text{CH}$ and R' = H, C_{1-3} alkyl.

45 4. Solution according to claim 2, **characterised in that** the aromatic aldehydes have the formula (II)



(II)

where $X = \text{H}, \text{CH}_3, \text{OCH}_3, \text{Cl}, \text{Br}$.

55 5. Solution according to one of claims 1 to 4, wherein the solution has a pH value from 2 - 8, in particular from 3 - 5.

6. Solution according to one of claims 1 to 5, wherein the Sn (II) and Zn (II) ions are present as chlorides, sulphates or alkyl sulphonates and optionally additionally conducting salts of appropriate anions.

7. Solution according to one of claims 1 to 6, wherein the aliphatic carboxylic acids are hydroxycarboxylic acids and/or aminocarboxylic acids or their alkali metal salts.
8. Solution according to claim 7, wherein the carboxylic acids are citric acid or its alkali metal salts.
- 5 9. Solution according to one of claims 1 to 8, wherein the non-ionic surfactants have the formula (III)



10

wherein R represents an alkyl, aryl, alkyl-aryl radical and n = 1 - 100.

- 15 10. Solution according to claim 9, wherein additionally non-ionic surfactants of the formula (IV)



15

and/or of the formula (V)

20

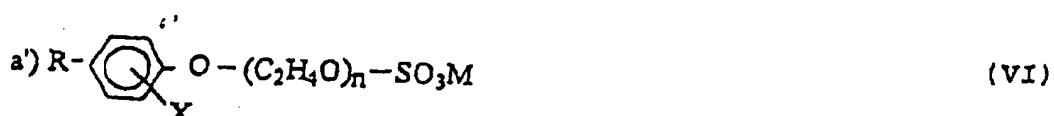


are present, wherein R' = C₁₋₃ alkyl or -(C₂H₄O)_nH; R'' = C₅₋₂₀ alkyl and n = 1-100.

25

11. Solution according to one of claims 1 to 10, wherein the anionic surfactants constitute one or more of the compounds having the formulae (VI) to (IX):

30



35

where R = C₃₋₁₂ alkyl; X = H, -SO₃M; M = Na, K, NH₄



40

where R' = C₃₋₁₂ alkyl; R'' = C₂₋₅ alkyl;
M = Na, K, NH₄

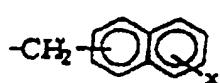
45



50

where R''' = H, C₁₋₅ alkyl, O-(C₂H₄O)_n-X;
or

55



and X = SO_3M where M = Na, K, NH_4

5



(IX)

10

where $\text{R}'' = \text{H}$, C_{1-5} alkyl, $\text{O}-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n-\text{X}$;
or

15



20

and X = SO_3M where M = Na, K, NH_4
where $n = 0 - 100$, preferably 6 - 15.

25

12. Solution according to one of claims I to 11, wherein additionally aromatic and/or heterocyclic carboxylic acids or their alkali metal salts are present.

25

13. Solution according to claim 12, wherein the carboxylic acids have the formula (XIV)

R-COOM,

(XIV)

30

where

35



and M = H, Na, K, NH_4 .

40

14. Use of an aqueous solution according to one of claims I to 13 for deposition of tin-zinc coatings.

45

15. Use of an aqueous solution according to claim 14 for deposition of tin-zinc coatings having a zinc portion of 10 to 50 wt.%.

45

Revendications

50

1. Solution aqueuse pour le dépôt électrolytique d'alliages d'étain et de zinc, qui comprend les constituants suivants:

- a) des ions Zn-II ;
- b) des ions Sn-II ;
- c) des acides carboxyliques aliphatiques et/ou leurs sels alcalins;
- d) des agents tensioactifs anioniques;
- e) des agents tensioactifs non ionogènes.

55

2. Solution selon la revendication 1, qui contient en outre des aldéhydes aromatiques et/ou des cétones aromatiques.

3. Solution selon la revendication 2, dans laquelle les aldéhydes aromatiques et/ou les cétones aromatiques ont la

formule (I)



5

dans laquelle AR peut être un groupe phényle ou naphtyle; R peut être un groupe CH_2 ou $\text{CH}=\text{CH}$; et R' peut être H ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$.

10

4. Solution selon la revendication 2, **caractérisée en ce que** les aldéhydes aromatiques répondent à la formule (II)

15



20 dans laquelle X = H, CH_3 , OCH_3 , Cl, Br.

25

5. Solution selon l'une des revendications 1 à 4, dans laquelle la solution a un pH de 2 à 8, en particulier de 3 à 5.
6. Solution selon l'une des revendications 1 à 5, qui contient les ions Sn-II et Zn-II sous forme de chlorures, de sulfates ou d'alkylsulfonates, et qui contient éventuellement en outre des sels conducteurs de ces anions.
7. Solution selon l'une des revendications 1 à 6, dans laquelle les acides carboxyliques aliphatiques sont des acides hydroxycarboxyliques et/ou des acides aminocarboxyliques ou leurs sels alcalins.
8. Solution selon la revendication 7, dans laquelle les acides carboxyliques sont l'acide citrique ou ses sels alcalins.
- 30 9. Solution selon l'une des revendications 1 à 8, dans laquelle les agents tensioactifs non ionogènes ont la formule (III)



35

dans laquelle R représente un reste alkyle, aryle ou alkylaryle et n = 1 - 100.

40



et/ou de formule (V)

45

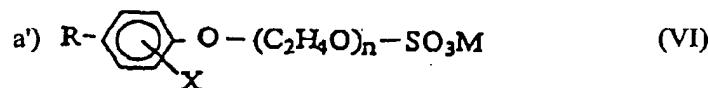


dans lesquelles R' est un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_3$ ou $-(\text{C}_2\text{H}_4\text{O})_n\text{H}$; R'' est un groupe alkyle en $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ et n = 1-100.

50

11. Solution selon l'une des revendications 1 à 10, dans laquelle les agents tensioactifs anioniques comprennent un ou plusieurs des composés de formule (VI) à (IX):

55



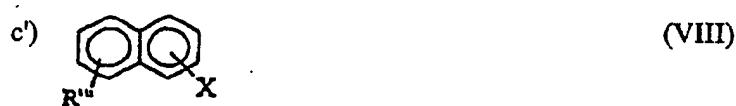
EP 1 137 825 B1

dans laquelle R = alkyle en C₃-C₁₂; X = H, -SO₃M; M = Na, K, NH₄

5 b') R'-O-(C₂H₄)_n-R''-SO₃M (VII)

dans laquelle R' = alkyle en C₃-C₁₂; R'' = alkyle en C₂-C₅; M = Na, K, NH₄

10



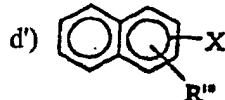
15

dans laquelle R''' = H, alkyle en C₁-C₅, O-(C₂H₄O)_n-X ou -CH₂-;

20

et X = SO₃M, avec M = Na, K, NH₄

25



30

dans laquelle

35 R''' = H, alkyle en C₁-C₅, O-(C₂H₄O)_n-X ou -CH₂-

40

et X = SO₃M, avec M = Na, K, NH₄,
avec n = 0 - 100, de préférence 6 - 15.

45

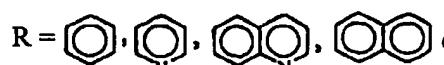
12. Solution selon l'une des revendications 1 à 11, contenant en outre des acides carboxyliques aromatiques et/ou hétérocycliques ou leurs sels alcalins.

13. Solution selon la revendication 12, dans laquelle les acides carboxyliques ont la formule (XIV)

50

R-COOM (XIV)

dans laquelle

55 R =  et M = H, Na, K, NH₄.

60

14. Utilisation d'une solution aqueuse selon l'une des revendications 1 à 13 pour le dépôt de revêtements d'étain-zinc.

65

15. Utilisation d'une solution aqueuse selon la revendication 14 pour le dépôt de revêtements d'étain-zinc ayant une teneur en zinc de 10 à 50 % en masse.